

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-067837

(43)Date of publication of application : 04.03.2004

(51)Int.Cl. C09K 11/64

C09K 11/80

(21)Application number : 2002-228081

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV
LAB INC

(22)Date of filing : 06.08.2002

(72)Inventor : HONMA TAKAHIKO
TAKATORI KAZUMASA

(54) α -SIALON FLUORESCENT SUBSTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a crystalline, α -sialon fluorescent substance efficiently emitting fluorescence which is excited by blue light, is complementary color to blue and shows a high emission intensity and an excellent color rendering property.

SOLUTION: The α -sialon fluorescent substance employs an α -sialon of the formula:

$M_xSi_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}$ (wherein M is at least one metal element chosen from Li, Mg, Ca, Y and rare-earth elements other than La and Ce; $x=m/\delta$, provided that δ is an average valence of the metal element M; $0.15 < x \leq 1.5$; and $1.8 \leq m/n \leq 2.2$) as a parent material. Here, the metal element M dissolved in the α -sialon is partially replaced with Eu while maintaining a neutral charge.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-67837

(P2004-67837A)

(43) 公開日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int. Cl.⁷

C09K 11/64

C09K 11/80

F1

C09K 11/64

C09K 11/80

CPR

テーマコード(参考)

4H001

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-228081(P2002-228081)
(22) 出願日 平成14年8月6日(2002.8.6)(71) 出願人 000003609
株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1
番地の1
(74) 代理人 100095669
弁理士 上野 登
(72) 発明者 本間 隆彦
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1
番地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72) 発明者 鷹取 一雅
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1
番地の1 株式会社豊田中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 α -サイアロン蛍光体

(57) 【要約】

【課題】青色光を励起させることができ、かつ青色光と補色関係にあり、発光強度が高く、しかも演色性に優れた蛍光を効率よく発光する結晶質の α -サイアロン蛍光体を提供すること。

【解決手段】本発明に係る α -サイアロン蛍光体は、

一般式： $M_x Si_{12-(m+n)} Al_{(m+n)} O_n N_{18-n}$

(但し、Mは、Li、Mg、Ca、Y、並びにLa及びCeを除く希土類元素の中から選ばれた1種又は2種以上の金属元素。 $x=m/\delta$ 。 δ は、金属元素Mの平均価数。 $0.15 < x \leq 1.5$ 。 $1.8 \leq m/n \leq 2.2$ 。)

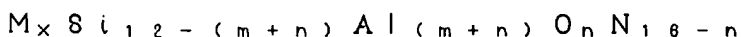
で表される α -サイアロンを母体材料とし、前記 α -サイアロンに固溶する前記金属元素Mの一部を、電荷の中性を保ちながらEuで置換したものからなる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式：



(但し、Mは、Li、Mg、Ca、Y、並びにLa及びCeを除く希土類元素の中から選ばれる1種又は2種以上の金属元素。X=m/δ。δは、金属元素Mの平均価数。0.15 ≤ X ≤ 1.5。1.8 ≤ m/n ≤ 2.2。)

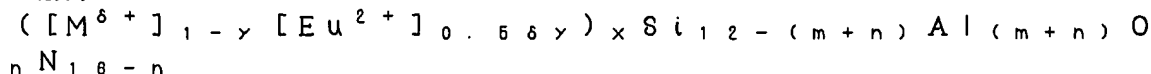
で表されるα-サイアロンを母体材料とし、

前記α-サイアロンに固溶する前記金属元素Mの一部を、電荷の中性を保ちながらEuで置換したものからなるα-サイアロン蛍光体。

10

【請求項2】

一般式：

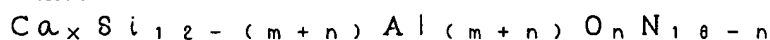


(但し、Mは、Li、Mg、Ca、Y、並びにLa及びCeを除く希土類元素の中から選ばれる1種又は2種以上の金属元素。X=m/δ。δは、金属元素Mの平均価数。0.15 ≤ X ≤ 1.5。0 < γ < 1。1.8 ≤ m/n ≤ 2.2。)

で表されるものからなるα-サイアロン蛍光体。

【請求項3】

一般式：



(但し、X=m/2。0.30 ≤ X ≤ 0.75。1.8 ≤ m/n ≤ 2.2。)

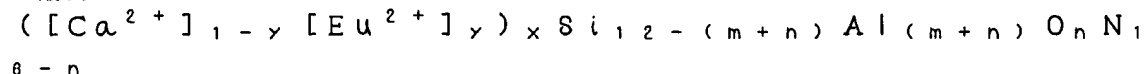
で表されるα-サイアロンを母体材料とし、

前記α-サイアロンに固溶するCaの5at%～40at%を、電荷の中性を保ちながらEuで置換したものからなるα-サイアロン蛍光体。

20

【請求項4】

一般式：



(但し、X=m/2。0.30 ≤ X ≤ 0.75。0.05 ≤ γ ≤ 0.4。1.8 ≤ m/n ≤ 2.2。)

で表されるものからなるα-サイアロン蛍光体。

30

【請求項5】

470 ± 30 nmの波長を有する光を含む励起光で励起され、発光スペクトルのピーク波長が590 ± 30 nmである蛍光を放出する請求項1、2、3又は4に記載のα-サイアロン蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、α-サイアロン蛍光体に関し、さらに詳しくは、家電製品用の各種表示器、事務機器用の各種光源、車両用灯具、照明用光源、ディスプレイ用光源等に用いられる白色発光ダイオード用の蛍光体として好適なα-サイアロン蛍光体に関する。

40

【0002】

【従来の技術】

発光ダイオード(LED)は、P型半導体とn型半導体とを接合した半導体固体発光素子である。LEDは、長寿命、優れた耐衝撃性、低消費電力、高信頼性等の長所を有し、しかも小型化、薄型化及び軽量化が可能であることから、各種機器の光源として用いられている。特に、白色LEDは、信頼性が要求される防災照明、小型化・軽量化が好まれる車載照明や液晶バックライト、視認性を必要とする駅の行き先案内板等に使用されており、また、一般家庭の室内照明への応用も期待されている。

50

【0003】

直接遷移型半導体からなるP-n接合の順方向に電流を流すと、電子と正孔が再結合し、半導体の禁制帯幅に対応するピーク波長を有する光が放出される。LEDの発光スペクトルは、一般にピーク波長の半値幅が狭いので、白色LEDの発光色は、専ら光の混色に関する原理によって得られている。

【0004】

白色を得る方法としては、具体的には、

(1) 光の三原色である赤色(R)、緑色(G)及び青色(B)をそれぞれ放出する三種類のLEDを組み合わせ、これらのLED光を混ぜる方法、

(2) 紫外線を放出する紫外LEDと、その紫外線によって励起され、それぞれ赤色(R)、緑色(G)及び青色(B)の蛍光を放出する三種類の蛍光体とを組み合わせ、蛍光体から放出される三色の蛍光を混ぜる方法、

(3) 青色光を放出する青色LEDと、その青色光によって励起され、青色光と補色の関係にある黄色の蛍光を放出する蛍光体とを組み合わせ、青色のLED光と、蛍光体から放出される黄色光とを混ぜる方法、

等が知られている。

【0005】

複数個のLEDを用いて所定の発光色を得る方法は、各色のバランスをとるために、各LEDの電流を調節するための特別の回路が必要となる。これに対し、LEDと蛍光体とを組み合わせて所定の発光色を得る方法は、このような回路が不要であり、LEDを低コスト化できるという利点がある。そのため、LEDを光源とするこの種の蛍光体について、従来から種々の提案がなされている。

【0006】

例えば、向井孝志他、応用物理、第68巻、第2号(1999)PP. 152-155には、 $(Y, Gd)_3(AI, Ga)_5O_{12}$ の組成式で表されるYAG系酸化物母体結晶中にCeをドーパしたYAG蛍光体が開示されている。同文献には、InGa_xN系青色LEDチップの表面にYAG蛍光体を薄くコーティングすることによって、青色LEDから放出される青色光と、この青色光によって励起されたYAG蛍光体から放出されるピーク波長550nmの蛍光とが混ざり、白色光が得られる点が記載されている。

【0007】

また、特開2001-214162号公報には、CaCO₃をCaOに換算して20~50mol%、Al₂O₃を0~30mol%、SiO₂を25~60mol%、AlNを5~50mol%、希土類酸化物又は遷移金属酸化物を0.1~20mol%含むオキシ窒化物ガラスを母体材料とした蛍光体が開示されている。同公報には、Eu²⁺イオンをドーパしたCa-Al-Si-O-N系オキシ窒化物ガラスにおいて、窒素含有量を制御すると、励起スペクトルのピーク波長を青色LED光の波長に一致させることができる点が記載されている。

【0008】

また、J. W. H. van Krevel et. al., Journal of Alloys and Compounds, vol. 268 (1998) PP. 272-277には、Y-Si-O-N系酸窒化物結晶にCe³⁺イオンをドーパした蛍光体が開示されている。同文献には、これらの蛍光体の励起スペクトルのピーク波長が400nm未満である点、及び発光スペクトルのピーク波長が423nm~504nmである点が記載されている。

【0009】

また、特開昭60-206889号公報には、β-サイアロン中のAlの一部をCu、Ag、Zn、Mn、In、Bi及びランタノイドから選ばれる少なくとも1種の活性剤元素で置換した発光窒化物が開示されている。同公報には、この発光窒化物が紫外線によって励起される点、及び発光スペクトルのピーク波長が活性剤の種類に応じて410~885nmになる点が記載されている。

【0010】

また、特開平8-133780号公報には、リン、酸素及びフッ素を含むガラスに、蛍光剤としてTb又はEuを添加したフッ燐酸塩蛍光ガラスが開示されている。同公報には、このガラスが紫外線で励起され、可視光領域において強く発光する点が記載されている。

【0011】

さらに、特開平10-167755号公報には、ケイ素、ホウ素、酸素を含むガラスに、蛍光剤としてTb又はEuを添加した酸化物蛍光ガラスが開示されている。同公報には、このガラスが紫外線で励起され、可視光領域において強く発光する点が記載されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

LEDと蛍光体とを組み合わせた白色LEDは、一般に、LEDの表面を蛍光体を含む樹脂で封止した構造を取る。そのため、紫外LEDを用いた白色LEDは、紫外線によって樹脂が劣化し、耐久性に劣るという問題がある。

10

【0013】

これに対し、青色LEDを用いた白色LEDには、このような問題がないという利点がある。また、紫外LEDを用いた白色LEDに比して、発光効率が高いという利点もある。

【0014】

しかしながら、CeをドープしたYAG蛍光体は、赤色の光が非常に弱いという特徴がある。そのため、この蛍光体と青色LEDとを組み合わせた白色LEDは、赤色の物体にLED光が当たると、物体は黄色味を帯びた赤色に見え、色の再現性（演色性）に劣るという問題がある。

20

【0015】

一方、特開2001-214162号公報に開示された蛍光体は、オキシ窒化物ガラスを母体材料として用い、母体材料の Ca^{2+} イオンの一部を Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} などの希土類イオン又は Cr^{3+} 、 Mn^{2+} などの遷移金属イオンで置換して合成したものである。この蛍光体は、オキシ窒化物ガラス中の酸素（-2価）の一部を窒素（-3価）に置き換えることによって結合のイオン性や共有結合性の割合が変わり、これによって励起波長及び発光波長を自在に変化させることができるという。

【0016】

しかしながら、この蛍光体は、ガラスを母体材料とする。そのため、ガラス特有の発光イオンの配位場から、可視・紫外光領域の広い波長範囲（ $\leq 550\text{nm}$ ）に励起スペクトルを持つという特徴が見られる反面、結晶性の母体材料に比べて励起強度が不足するという問題がある。

30

【0017】

さらに、この種の蛍光体には、一般に、発光中心として希土類元素が用いられるが、希土類元素は、高価である。そのため、蛍光体を低コスト化するためには、添加した希土類元素を発光中心として効率よく機能させ、希土類元素の添加量を低減することが望まれる。

【0018】

本発明が解決しようとする課題は、青色光で励起され、青色光と補色関係にある蛍光を発光する結晶質の α -サイアロン蛍光体を提供することにある。また、本発明が解決しようとする他の課題は、発光強度が高く、青色LEDと組み合わせて用いたときに演色性に優れた白色が得られる α -サイアロン蛍光体を提供することにある。さらに、本発明が解決しようとする他の課題は、発光中心となる希土類元素の添加量が微量であっても効率よく発光する α -サイアロン蛍光体を提供することにある。

40

【0019】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために本発明に係る α -サイアロン蛍光体は、

一般式： $\text{M}_x \delta \text{i}_{12} - (\text{m} + \text{n}) \text{Al} (\text{m} + \text{n}) \text{O}_n \text{N}_{16-n}$

（但し、Mは、Li、Mg、Ca、Y、並びにLa及びCeを除く希土類元素の中から選ばれた1種又は2種以上の金属元素。 $x = \text{m} / \delta$ 。δは、金属元素Mの平均価数。0.1

50

$5 \leq X \leq 1.5$ 、 $1.8 \leq m/n \leq 2.2$ 。)

で表される α -サイアロンを母体材料とし、前記 α -サイアロンに固溶する前記金属元素Mの一部を、電荷の中性を保ちながらEuで置換したものからなる。

【0020】

Euを添加した α -サイアロン蛍光体に青色光を照射すると、Euが青色光で励起され、青色光と補色関係にある蛍光を放出する。この時、 α -サイアロン中の (m/n) 比を所定の範囲にすると、不純物相が少なくなり、結晶相の単相化が進む。また、 α -サイアロンの結晶性も向上する。そのため、発光強度の高い蛍光体が得られる。また、Euの添加量が微量であっても、効率よく発光するので、蛍光体を低コスト化することができ、さらに、この蛍光体から放出される蛍光と青色光とを混色させると、赤みを帯びた温かみのある白色光が得られる。

10

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施の形態について詳細に説明する。本発明の第1の実施の形態に係る α -サイアロン蛍光体は、次の化1の式に示す一般式で表される α -サイアロンを母体材料として用いた点を特徴とする。

【0022】

【化1】

$M_x Si_{12-(m+n)} Al_{(m+n)} O_n N_{18-n}$
(但し、Mは、Li、Mg、Ca、Y、並びにLa及びCeを除く希土類元素の中から選ばれる1種又は2種以上の金属元素。 $X = m/\delta$ 、 δ は、金属元素Mの平均価数。 $0.15 \leq X \leq 1.5$ 、 $1.8 \leq m/n \leq 2.2$ 。)

20

【0023】

化1の式において、 α -サイアロン中に固溶する金属元素Mの固溶量 X 、金属元素Mの平均価数 δ 、及び m の間に、「 $X = m/\delta$ 」という関係を必要とするのは、 α -サイアロン中の電荷の中性を保つためである。また、蛍光体の母体材料として金属元素Mを固溶した α -サイアロンを用いるのは、金属元素Mを固溶させた方が、高い発光強度及び効率の良い発光が得られるためである。

【0024】

α -サイアロン中の金属元素Mの固溶量 X は、 0.15 以上 1.5 以下が好ましい。固溶量 X が 0.15 未満である場合、及び固溶量 X が 1.5 を越える場合には、いずれも α 相以外の相が形成され、発光強度が低下するので好ましくない。固溶量 X の値は、さらに好ましくは、 0.3 以上 0.75 以下である。

30

【0025】

(m/n) 比は、 1.5 以上 2.5 以下が好ましい。化1の式で表される α -サイアロンにおいて、 (m/n) 比をこの範囲に限定すると、不純物相が少なくなり、結晶相の単相化が進む。また、 α -サイアロンの結晶性も向上する。そのため、発光強度の高い蛍光体を得られる。 (m/n) 比は、さらに好ましくは、 1.8 以上 2.2 以下である。

【0026】

また、本実施の形態に係る α -サイアロン蛍光体は、化1の式で表される α -サイアロンに固溶する金属元素Mの一部を、電荷の中性を保ちながらEuで置換したものからなる。 α -サイアロン中に固溶したEuは、2価のイオンとなっていると考えられている。また、電荷の中性は、 α -サイアロンに含まれる酸素と窒素が所定の元素比となることによって保たれると考えられている。

40

【0027】

本実施の形態において、Euによる金属元素Mの置換率（以下、これを「M置換率」という。）は、特に限定されるものではない。また、本実施の形態に係る α -サイアロン蛍光体は、金属元素Mとして希土類元素の1種である「Eu」を用い、この金属元素Mの一部をEuで置換したもの（すなわち、Euのみを固溶させた α -サイアロン）も含まれる。

【0028】

50

一般に、蛍光体に含まれる発光中心の量が多くなるほど、及び／又は発光中心が均一に分散しているほど、発光強度は高くなる。一方、発光中心の量が多すぎると、濃度消光を起こすので、蛍光体の発光強度は、かえって低下する。高い発光強度を得るためには、金属元素MとしてEu以外の元素を用い、M置換率を、20%以上50%以下とするのが好ましい。M置換率は、さらに好ましくは、50%以上40%以下である。

【0029】

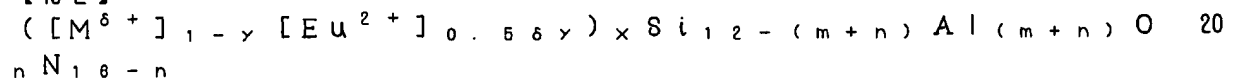
本実施の形態に係るα-サイアロン蛍光体は、種々の用途に供することができるが、LED用の蛍光体として用いる場合には、通常、粉末の状態で使用される。粉末状にした蛍光体は、適当な樹脂と混合され、この混合物がLEDの表面に塗布される。良好な塗布性を得るためには、粉末の重量平均粒径は、0.5μm以上50μm以下が好ましく、さらに好ましくは、2μm以上10μm以下である。

【0030】

上述した本実施の形態に係るα-サイアロン蛍光体の組成は、次の化2の式に示す一般式で表すこともできる。なお、本実施の形態に係るα-サイアロン蛍光体は、理想的には、化2の式で表される相のみから構成されていることが望ましいが、製造過程で混入する不可避的な不純物相（例えば、未反応原料、β相、ガラス相など）が若干含まれていても良い。

【0031】

【化2】



（但し、Mは、Li、Mg、Ca、Y、並びにLa及びCeを除く希土類元素の中から選ばれる1種又は2種以上の金属元素。×=m/δ。δは、金属元素Mの平均価数。0.15 ≤ × ≤ 1.5。0 < γ < 1。1.8 ≤ m/n ≤ 2.2。）

【0032】

次に、本実施の形態に係るα-サイアロン蛍光体の作用について説明する。α-サイアロンは、広い組成範囲を有する化合物であるが、α-サイアロン中の組成（特に、(m/n)比）を所定の範囲に限定すると、不純物相が少なくなり、結晶相（α相）の単相化が進む。また、α-サイアロンの結晶性も向上する。

【0033】

本実施の形態に係る蛍光体は、このような特定の組成を有する結晶質のα-サイアロンを母体材料として用いているので、高い発光強度が得られる。また、Euの添加量が微量であっても効率の良い発光が得られるので、Eu付活剤の使用量を低減することができ、蛍光体を低コスト化することができる。しかも、母体材料としてα-サイアロンを用いているので、熱的・機械的特性及び化学的安定性に優れており、過酷な環境下でも高い耐久性を示す。

【0034】

さらに、本実施の形態に係るα-サイアロン蛍光体は、470 ± 30 nmの波長を有する光を含む励起光で励起され、発光スペクトルのピーク波長が590 ± 30 nmである蛍光を放出する。従って、この蛍光体を青色LEDの表面に塗布すれば、蛍光体は、青色LEDから照射される青色光によって励起され、青色光と補色関係にある蛍光を放出する。しかも、この蛍光は、従来の蛍光体から放出される蛍光に比して赤色の成分が強い。そのため、青色光と混色させることによって、赤みを帯びた温かみのある白色光が得られる。

【0035】

次に、本発明の第2の実施の形態に係るα-サイアロン蛍光体について説明する。本実施の形態に係るα-サイアロン蛍光体は、次の化3の式に示す一般式で表されるα-サイアロンを母体材料として用いた点を特徴とする。

【0036】

【化3】



10

30

40

(但し、 $x = m/2$ 、 $0.30 \leq x \leq 0.75$ 、 $1.8 \leq m/n \leq 2.2$ 。)

【0037】

本実施の形態に係る α -サイアロン蛍光体は、母体材料である α -サイアロンに固溶させる金属元素MとしてCaを選択した点を特徴とする。上述した金属元素Mの中でも、特にCaは、蛍光体の発光強度を高くする作用がある。

【0038】

α -サイアロン中のCaの固溶量 x は、 0.30 以上 0.75 以下が好ましい。固溶量 x が 0.30 未満である場合、及び固溶量 x が 0.75 を超える場合には、いずれも発光強度が低下するので好ましくない。固溶量 x の値は、さらに好ましくは、 0.3 以上 0.6 以下である。

【0039】

(m/n)比は、 1.5 以上 2.5 以下が好ましい。化3の式で表される α -サイアロンにおいて、(m/n)比をこの範囲に限定すると、不純物相が少なくなり、結晶相の単相化が進む。また、 α -サイアロンの結晶性も向上する。そのため、発光強度の高い蛍光体を得られる。(m/n)比は、さらに好ましくは、 1.8 以上 2.2 以下である。

【0040】

また、本実施の形態に係る α -サイアロン蛍光体は、化3の式で表される α -サイアロンに固溶するCaの一部を、電荷の中性を保ちながらEuで置換したものからなる。 α -サイアロン中に固溶したEuは、2価のイオンとなっていると考えられている。また、電荷の中性は、 α -サイアロンに含まれる酸素と窒素が所定の元素比となることによって保たれると考えられている。

【0041】

本実施の形態において、EuによるCaの置換率(以下、これを「Ca置換率」という。)は、 20% 以上 50% 以下が好ましい。Ca置換率が 20% 未満であると、発光中心の量が少ないために、高い発光強度は得られない。一方、Ca置換率が 50% を超えると、発光強度の大きな増加は得られず、むしろ蛍光体の高コスト化を招くので好ましくない。Ca置換率は、さらに好ましくは、 50% 以上 40% 以下である。

【0042】

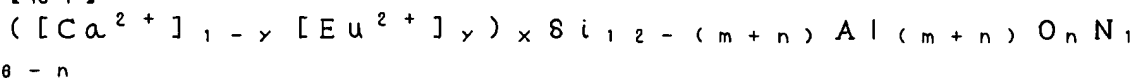
さらに、本実施の形態に係る蛍光体を粉末として用いる場合において、良好な塗布性を得るためには、粉末の重量平均粒径は、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは、 $2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である。

【0043】

上述した本実施の形態に係る α -サイアロン蛍光体の組成は、次の化4の式に示す一般式で表すこともできる。なお、本実施の形態に係る α -サイアロン蛍光体は、理想的には、化4の式で表される相のみから構成されていることが望ましいが、製造過程で混入する不可避免な不純物相(例えば、未反応原料、 β 相、ガラス相など)が若干含まれていても良い。

【0044】

【化4】



(但し、 $x = m/2$ 、 $0.30 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.4$ 、 $1.8 \leq m/n \leq 2.2$ 。)

【0045】

次に、本実施の形態に係る α -サイアロン蛍光体の作用について説明する。 α -サイアロンを母体材料とする蛍光体において、 α -サイアロンの組成(特に、(m/n)比)を所定の範囲に限定することに加えて、金属元素MとしてCaを用いると、発光強度の高い蛍光体を得られる。この理由の詳細については不明であるが、Caを固溶させることによって、さらに組成が均一化しやすくなり、結晶相の単相化及び結晶性の向上が進むこと、及び発光中心が均一に分散しやすくなることなどが考えられる。

10

20

30

40

50

【0046】

本実施の形態に係る蛍光体は、このような特定の組成を有する結晶質の α -サイアロンを母体材料として用いているので、高い発光強度が得られる。また、Euの添加量が微量であっても効率の良い発光が得られるので、Eu付活剤の使用量を低減することができ、蛍光体を低コスト化することができる。さらに、母体材料として α -サイアロンを用いているので、熱的・機械的特性及び化学的安定性に優れており、過酷な環境下でも高い耐久性を示す。

【0047】

さらに、本実施の形態に係る α -サイアロン蛍光体は、 $470 \pm 30 \text{ nm}$ の波長を有する光を含む励起光で励起され、発光スペクトルのピーク波長が $590 \pm 30 \text{ nm}$ である蛍光を放出する。従って、この蛍光体を青色LEDの表面に塗布すれば、蛍光体は、青色LEDから照射される青色光によって励起され、青色光と補色関係にある蛍光を放出する。しかも、この蛍光は、従来の蛍光体から放出される蛍光に比して赤色の成分が強い。そのため、青色光と混色させることによって、赤みを帯びた温かみのある白色光が得られる。

【0048】

次に、本発明に係る α -サイアロン蛍光体の製造方法について説明する。本発明に係る α -サイアロン蛍光体は、成分元素を含む化合物を所定の比率になるように混合し、得られた混合物を所定の条件下で焼成することにより得られる。

【0049】

出発原料には、Si、Al、Eu及び金属元素M（以下、これらを「陽イオン元素」という。）を含む炭酸塩、酸化物、窒化物等の化合物を用いることができる。出発原料には、1種類の陽イオン元素を含む単純化合物を用いても良く、あるいは、2種以上の陽イオン元素を含む複合化合物を用いても良い。

【0050】

出発原料の種類及び配合比率は、作成しようとする蛍光体の組成に応じて選択する。基本的には、陽イオン元素の比率が化2の式に示す範囲内となるように、金属元素Mを含む1種又は2種以上のM供給源と、Euを含む1種又は2種以上のEu供給源と、Siを含む1種又は2種以上のSi供給源と、Alを含む1種又は2種以上のAl供給源とを所定の比率で配合すればよい。また、これらの陽イオン元素供給源の内の少なくとも1以上については、 α -サイアロンの生成に必要な量の酸素を供給可能な化合物（例えば、酸化物、炭酸塩、水酸化物、酸窒化物など）を用いる。

【0051】

例えば、出発原料として金属元素Mの酸化物 MO_x （ $x \geq 2$ ）を生成可能な化合物（以下、これを「M化合物」という。） Eu_2O_3 、 Si_3N_4 及びAlNを用いて化2の式で表される組成を有する蛍光体を作成する場合、M化合物を MO_x 換算で1mol%以上20mol%以下、 Eu_2O_3 を0.5mol%以上10mol%以下、 Si_3N_4 を28mol%以上89mol%以下、AlNを9mol%以上60mol%以下であって、合計100mol%となるように配合するのが好ましい。

【0052】

また、例えば、出発原料として CaCO_3 、 Eu_2O_3 、 Si_3N_4 及びAlNを用いて化4の式で表される組成を有する蛍光体を作成する場合、 CaCO_3 をCaO換算で3mol%以上12mol%以下、 Eu_2O_3 を0.15mol%以上2.5mol%以下、 Si_3N_4 を51mol%以上77mol%以下、AlNを17mol%以上38mol%以下であって、合計100mol%となるように配合するのが好ましい。他の出発原料を用いる場合も同様である。

【0053】

配合された出発原料は、所定の条件下で焼成する。焼成時の雰囲気は、ゲージ0.1気圧以上の窒素ガス雰囲気が好ましい。窒素ガスの圧力がゲージ0.1気圧未満になると、 α -サイアロンの分解が生ずるので好ましくない。窒素ガスの圧力は、さらに好ましくは、ゲージ0.5気圧以上である。

10

20

30

40

50

【0054】

焼成温度は、1650℃以上1900℃以下が好ましい。焼成温度が1650℃未満であると、出発原料の固相反応の反応速度が遅くなるので好ましくない。一方、焼成温度が1900℃を越えると、 α -サイアロンの分解が生ずるので好ましくない。焼成温度は、さらに好ましくは、1700℃以上1850℃以下である。

【0055】

焼成温度における保持時間（焼成時間）は、0.5時間以上が好ましい。焼成時間が0.5時間未満であると、固相反応が不十分となり、 α -サイアロン単相が得られないので好ましくない。焼成時間は、さらに好ましくは、1時間以上である。

【0056】

このような条件下で焼成すると、固相反応によって、所定量の金属元素M及びEuが固溶した粉末状の α -サイアロン蛍光体が得られる。焼成直後は、通常、粉末が凝集した状態となっているので、これをLED用の蛍光体として用いる場合には、合成された粉末状蛍光体を所定の粒度となるように粉碎する。

【0057】

【実施例】

（実施例1～9）

出発原料として CaCO_3 、 Eu_2O_3 、 Si_3N_4 及び AlN を用い、これらを最終組成が化2の式の範囲内となるように秤量し、窒化ケイ素製乳鉢中で混合した。なお、本実施例においては、 $m=0.5\sim3.0$ 、 (m/n) 比 $=2.0$ 、 Ca 置換率 $\gamma=0.1\sim0.88$ とした。

【0058】

次に、この混合物を約2cm角のMo容器に入れ、黒鉛抵抗加熱式加圧焼結炉を用いて焼成した。焼成は、ゲージ1.0～8.5気圧の窒素ガス中において、焼成温度：1650℃～1830℃、焼成時間：2～4時間の条件下で行った。さらに、得られた粉末を窒化ケイ素製乳鉢中で粉碎し、蛍光体試料とした。

【0059】

（実施例10～12）

金属元素Mの供給源として、 Li_2CO_3 （実施例10）、 MgCO_3 （実施例11）又は Y_2O_3 （実施例12）を用い、これらと Eu_2O_3 、 Si_3N_4 及び AlN とを、最終組成が化2の式の範囲内となるように秤量し、窒化ケイ素製乳鉢中で混合した。なお、本実施例においては、 $m=0.9$ 、 (m/n) 比 $=2.0$ 、M置換率 $\gamma=0.1$ とした。

【0060】

次に、この混合物を約2cm角のMo容器に入れ、黒鉛抵抗加熱式加圧焼結炉を用いて焼成した。焼成は、ゲージ1.0気圧の窒素ガス中において、焼成温度：1750℃、焼成時間：2時間の条件下で行った。さらに、得られた粉末を窒化ケイ素製乳鉢中で粉碎し、蛍光体試料とした。

【0061】

（比較例1～6）

金属元素Mの供給源として、 CaCO_3 （比較例1～5）又は ZnO （比較例6）を用い、これらと Eu_2O_3 、 Si_3N_4 及び AlN とを所定量秤量し、窒化ケイ素製乳鉢中で混合した。なお、本比較例においては、 $m=0.8\sim4.0$ 、 $n=0.15\sim3.0$ 、M置換率 $\gamma=0.05\sim0.43$ とした。

【0062】

次に、この混合物を約2cm角のMo容器に入れ、黒鉛抵抗加熱式加圧焼結炉を用いて焼成した。焼成は、ゲージ1.0気圧の窒素ガス中において、焼成温度：1750℃、焼成時間：2時間の条件下で行った。さらに、得られた粉末を窒化ケイ素製乳鉢中で粉碎し、蛍光体試料とした。

【0063】

実施例1～12及び比較例1～6で得られた蛍光体試料をガラス製サンフル瓶（ $\phi 18\times$

10

20

30

40

50

40×φ10、6ml)に入れ、その底面に励起光を垂直(距離:30mm)に当てた。蛍光体試料から放出される蛍光を、約30°斜め方向(距離:約150mm)からファイバースコープにより集光し、分光測光装置を用いてその発光スペクトルを評価した。なお、励起光の照射には、砲弾型青色LED(3.5V、20mA、φ5、指向角15°、発光ピーク波長470nm又は450nm)を1個使用した。

【0064】

さらに、これらの蛍光体試料について、X線回折法により生成相を同定し、レーザ回折式粒度分布装置を用いて平均粒径(重量平均粒径)を測定した。表1に、各蛍光体試料の組成、合成条件、粉末特性及び励起・発光特性を示す。

【0065】

【表1】

	組 成					合成条件			粉末特性		励起・発光特性		
	M種	x	m	n	y	N ₂ 圧力 (G気圧)	焼成温度 (°C)	焼成時間 (hr)	主たる 生成相	平均粒径 (μm)	励起光 波 長 (nm)	発光波 長 (nm)	発光強度 (任意単位)
実施例 1	Ca	0.25	0.50	0.25	0.38	1.0	1750	2	α	5	470	595	330
実施例 2	Ca	0.45	0.90	0.45	0.10	1.0	1750	2	α	5	470	591	549
実施例 3	Ca	0.45	0.90	0.45	0.10	1.0	1750	2	α	5	450	588	724
実施例 4	Ca	1.00	2.00	1.00	0.21	1.0	1750	2	α	5	470	603	511
実施例 5	Ca	1.50	3.00	1.50	0.34	1.0	1750	2	α	5	470	604	448
実施例 6	Ca	0.45	0.90	0.45	0.10	1.0	1650	2	α	3	470	587	473
実施例 7	Ca	0.45	0.90	0.45	0.10	1.0	1780	4	α	5	470	594	737
実施例 8	Ca	0.45	0.90	0.45	0.10	1.0	1780	4	α	5	450	594	826
実施例 9	Ca	0.45	0.90	0.45	0.10	8.5	1830	4	α	7	470	596	904
実施例10	Li	0.90	0.90	0.45	0.10	1.0	1750	2	α	5	470	585	386
実施例11	Mg	0.45	0.90	0.45	0.10	1.0	1750	2	α	5	470	589	301
実施例12	Y	0.30	0.90	0.45	0.10	1.0	1750	2	α	5	470	597	365
比較例 1	Ca	0.15	0.30	0.15	0.40	1.0	1750	2	α	5	470	578	115
比較例 2	Ca	2.00	4.00	2.00	0.05	1.0	1750	2	α	5	470	584	225
比較例 3	Ca	0.25	0.50	1.00	0.39	1.0	1750	2	α	5	470	580	210
比較例 4	Ca	1.00	2.00	1.50	0.43	1.0	1750	2	α	5	470	600	261
比較例 5	Ca	1.50	3.00	3.00	0.38	1.0	1750	2	α	5	470	595	80
比較例 6	Zn	0.45	0.90	0.45	0.10	1.0	1750	2	α	5	470	580	209

【0066】

実施例 1～12 及び比較例 1～6 で得られた蛍光体試料の主たる生成相は、いずれも α 相であった。また、平均粒径は、焼成温度を 1650℃ とした実施例 6 (3 μm) 及び焼成温度を 1830℃ とした実施例 9 (7 μm) を除き、いずれも 5 μm であった。

【0067】

比較例 1、2 は、固溶量 × が本発明の範囲外にある。また、比較例 3～5 は、(m/n)

10

20

30

40

50

比が本発明の範囲外にある。さらに、比較例6は、金属元素Mとして、Znを用いたものである。これらは、励起光として470nmの青色光を用いた場合に、発光ピーク波長が580～600nmである発光スペクトルが得られている。しかしながら、発光ピーク強度は、80～261（任意単位）であった。

【0068】

これに対し、金属元素MとしてCaを用いた実施例1～9は、励起光として450nm又は470nmの青色光を用いた場合に、発光ピーク波長が587～604nmである発光スペクトルが得られた。また、発光ピーク強度は、いずれも300（任意単位）を越えていた。

【0069】

同一組成で比較した場合、焼成温度が高くなるほど発光ピーク強度が高くなる傾向が見られ、実施例9では、発光ピーク強度は900（任意単位）を越えていた。また、励起光として450nmの青色光を用いた実施例3、8の場合、発光ピーク強度は、それぞれ、727（任意単位）及び826（任意単位）であり、それぞれ、同一条件下で製造し、かつ励起光として470nmの青色光を用いた実施例2、7より高い値を示した。

【0070】

また、金属元素Mとして、それぞれLi、Mg及びYを用いた実施例10～12は、励起光として470nmの青色光を用いた場合に、発光ピーク波長が585～589nmである発光スペクトルが得られた。また、発光ピーク強度は、いずれも300（任意単位）を越えていた。

【0071】

以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の改変が可能である。

【0072】

例えば、本発明に係る蛍光体は、青色LEDと組み合わせて用いる白色LED用の蛍光体として特に好適であるが、本発明の用途は、これに限定されるものではなく、440nm以下の藍色・紫色、400nm以下の近紫外線・紫外線の励起による蛍光体、Eu以外の発光中心を添加した蛍光体、白色LEDの蛍光体（黄色発光）に添加することで赤み成分を補強するための蛍光体等としても使用することができる。

【0073】

【発明の効果】

本発明に係るα-サイアロン蛍光体は、不純物相が少なく、母体材料の結晶性も高いので、高い発光強度が得られるという効果がある。また、Euの添加量が微量であっても、効率よく発光するので、蛍光体を低コスト化できるという効果がある。さらに、本発明に係るα-サイアロン蛍光体は、青色光によって励起され、赤色の強い黄色光を発光するので、青色光と混色させることによって赤みを帯びた温かみのある白色光が得られるという効果がある。

10

20

30

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H001 CA04 XA03 XA07 XA08 XA12 XA13 XA14 XA20 XA39 XA59
XA60 XA61 XA62 XA63 XA64 XA65 XA66 XA67 XA68 XA69
XA70 XA71 YA63